

## CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒による石炭液化油の改質における硫化水素の添加効果

著者	嚴 建 偉
号	1172
発行年	1988
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/9908">http://hdl.handle.net/10097/9908</a>

氏 名	嚴 建 偉
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成元年 3 月 24 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学 位 論 文 題 目	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 触媒による石炭液化油の 改質における硫化水素の添加効果
指 導 教 官	東北大学教授 天野 杲
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 天野 杲 東北大学教授 荻野 義定 東北大学教授 西山 諄行 東北大学教授 富田 彰

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

石炭液化油は石油に比べて芳香族性が高く、窒素含有量も多いことが知られている。有機窒素化合物は、石炭液化油の貯蔵中に酸化されやすく、液化油の劣化を引き起こすことが指摘されており、さらに、燃焼時に大気汚染の原因物質である NO<sub>x</sub> を発生する。従って、予め窒素を除去することが必要であり、工業的には、高圧水素の存在下で、触媒による二次水素化处理、つまり、水素化脱窒素 (HDN) が考えられている。

石炭液化油の水素化处理に用いられる触媒として、Mo 系触媒が想定されている。この触媒は、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に主成分である Mo、及び助触媒としての Co や Ni などそれぞれ酸化物の状態で担持したもので、工業的に石油系重質油の HDS 反応に用いられているものである。通常、活性化のために H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 気流中、あるいは H<sub>2</sub> 気流中で前処理（それぞれ硫化および還元）をほどこしてから高圧水素下で使用される。この触媒を石炭液化油の HDN 反応に適用する試みはつい最近になってからのことであるため、触媒の前処理法が活性にどのような影響を与えるのかについては今まで検討されたことがなく、また、触媒の活性点についても不明な点が多い。

最近、NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> によるキノリンの反応において、硫化水素を反応系内に添加すると、HDN 反応が促進されたという興味深い現象が報告されている。モデル反応で認められた硫化水素のこの促進効果の応用を考えると、石炭液化油は多種多様な含窒素複素環化合物を含んでいるので、

添加効果がどのように現れるのかを明らかにする必要がある。また、上述のキノリンのHDN反応に及ぼす硫化水素の添加効果に関する研究はNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて行われたものであり、代表的な脱硫触媒であるCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて、硫化水素の添加効果を検討した例は今まで報告されていない。さらに、NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の研究においても、助触媒のNiが硫化水素やMoとどのように作用してHDN反応を促進させるのかについては検討されていない。

本研究では、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて石炭液化油やキノリンのHDN反応さらにベンゼン、トルエン、 $\alpha$ -キシレンの水素化反応を行い、触媒の水素化活性並びに水素化分解活性に及ぼす前処理の影響や、HDN反応に及ぼす硫化水素の添加効果、そして、硫化水素の添加効果と触媒中のMoおよびCo種との関連について検討し、さらに触媒の表面分析を行うことによって、活性を表面の変化と関連づけて検討する。

## 第2章 石炭液化油の水素化処理

本章は、Illinois No.6 炭から得られた石炭液化油（SRC-II）の水素化処理を行い、反応に及ぼす硫化水素の添加効果ならびに触媒のHDN活性と水素化活性に及ぼす触媒前処理の影響を検討したものである。本研究で用いた石炭液化油中の主成分は、フェナントレンやピレンのような縮合環が3-4個からなる芳香族化合物である。原料中には含窒素化合物である塩基性成分を14wt%含んでおり、中でもヒドロキシル基を持つ very weak base とピリジン、キノリンタイプの strong base 成分の割合が多い。

原料を水素化処理すると、芳香族水素の割合（fa）や、窒素、硫黄の含有率が低下したことから、芳香環の水素化や、HDN、HDS反応がそれぞれ進行することが分かった。主成分のPhは水素化されるのみで、その水素化分解はほとんど起こらなかったことから、Phの水素化の挙動を原料の水素化反応の進行度合と見なした。

触媒の活性に及ぼす前処理の影響を調べた結果、水素化活性とHDN活性はともに硫化処理をほどこした触媒で最も高く、還元処理をほどこした触媒で最も低い。さらに、還元処理後、いくら長時間硫化しても最初に硫化した触媒に活性は及ばない。これとは対照的に、HDS活性は前処理の順序に関係なく、一度でも硫化処理をほどこしたもののほうが高かった。液生成物中の残存含窒素成分を調べた結果、石炭液化油中の very weak base のHDN反応は進行しやすく、ピリジン、キノリンタイプの strong base のHDN反応は進行しにくいことがわかった。

反応系内に硫化水素を添加すると、HDS反応は抑制され、HDN反応は促進された。硫化水素の添加によって、水素気流中では脱窒素しにくい strong base 成分のHDN反応もかなり進行した。Phの水素化の挙動からは、水素化反応が硫化水素の添加によって抑制されることはなかった。

## 第3章 キノリンの水素化脱窒素反応

本章は、石炭液化油中の strong base 成分のモデルとしてキノリンを選び、そのHDN反応における触媒前処理法および硫化水素の効果、さらに、触媒中のMoとCoとの関連について検討したものである。キノリンの反応からの主な生成物は、1,2,3,4-および5,6,7,8-テトラヒドロ

キノリン、デカヒドロキノリンなどの核水素化生成物や脂肪族C—N結合が開裂した $\alpha$ -プロピルアニリン、そして脱窒素生成物であるプロピルシクロヘキサン、プロピルベンゼンであり、水素気流中でのキノリンのHDN反応は、芳香環の水素化と脂肪族C—N結合の開裂を経て進行するものと推測された。

H<sub>2</sub>気流中でのキノリンの反応では触媒の前処理の違いがHDN活性に大きく影響しなかったが、5 mol % H<sub>2</sub>S / H<sub>2</sub>気流中では前処理法の違いによる影響がはっきり現れ、活性は硫化>還元後硫化>還元の順であった。また、弱塩基性のインドールはキノリンよりもかなり反応性が高いことが示された。キノリンのHDN反応の過程において観測された中間生成物を原料として反応を行った結果、硫化水素の添加によって、脂肪族C—N結合の開裂が促進され、結果的にHDN反応が促進されることが分かった。さらに、添加する硫化水素の濃度が5 mol %のとき促進効果が最大で、それ以上の濃度では、促進効果は若干低下した。H<sub>2</sub>気流と5 mol % H<sub>2</sub>S / H<sub>2</sub>気流とを交互に切り替えて反応した結果、気相の硫化水素によるHDN反応への促進効果は可逆的であることが見いだされた。

Co / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単味触媒のHDN活性は硫化水素の添加によって大きく向上はしなかったが、CoMo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の活性は硫化水素の添加によって顕著に増大した。つまり、硫化水素の添加効果は、MoとCoとが共存することによって初めて顕著になることが分かった。Co担持量が異なるCoMo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて5 mol % H<sub>2</sub>S / H<sub>2</sub>気流中で反応させたところ、Co担持量が増えるに従って、HDN活性は増大したが、Co / (Co + Mo) 比が0.5を超えると、活性は頭打ちとなった。

#### 第4章 ベンゼン、トルエン、 $\alpha$ -キシレンの水素化反応

本章は、ベンゼン、トルエン、 $\alpha$ -キシレンの水素化反応を行い、HDN反応を進行させる際に重要な触媒の水素化活性に及ぼす触媒前処理の影響、さらに硫化水素の影響を検討したものである。ベンゼン、トルエン、 $\alpha$ -キシレンいずれの場合でも、反応は、環の水素化→骨格異性化の順で進行する。触媒の水素化活性は、硫化触媒が最も高く、還元触媒が最も低い。これに加えて、前処理の順序も水素化活性に不可逆的な変化を与えており、最初から還元処理をほどこすことによって失われる活性はその後いくら長時間硫化処理をほどこしても回復しないことが分かった。触媒の骨格異性化活性も硫化触媒が最も高く、還元触媒が低い。骨格異性化反応は触媒のブレンステッド酸点で進行することから、硫化処理がCoMo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸性増大に寄与することが示唆された。

反応系内に硫化水素を添加すると、ベンゼンでは抑制効果、 $\alpha$ -キシレンでは促進効果がそれぞれ観測された。トルエンには効果は認められなかった。本研究の結果から、水素化反応に及ぼす硫化水素の添加効果について、一般化された結論を導くことは出来なかった。但し、 $\alpha$ -キシレンの水素化が硫化水素の添加によって促進されたことから、水素化反応における硫化水素の添加効果として、必ずしも従来言われているように、抑制するという一義的なものではないことが明らかになった。また、ベンゼン、トルエン、 $\alpha$ -キシレンいずれの場合でも、それらの水素化物の骨格異性化反応が硫化水素の添加によって促進された。このことから、硫化水素の添加によって、新たに酸点

が誘起されたか、あるいは硫化水素を添加する前にすでに存在した触媒の酸点の機能が增強されたことが示唆された。

## 第5章 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のキャラクタリゼーション

本章は、X-線光電子分光法(XPS)によって、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の表面におけるMoとCoの化合物の形態を調べ、各種の前処理をほどこした触媒に吸着した一酸化窒素(NO)のIRスペクトルから、触媒の活性点の構造を検討し、さらに、熱重量分析法を用いて硫化および還元にとともなう触媒の重量変化を測定し、気相中の硫化水素が触媒表面に与える影響について検討したものである。

XPS分析した結果、未処理触媒では、Moは6価、そしてCoは2価または3価の酸化物の形で存在し、硫化処理後の触媒では、少量の5価あるいは6価のMoの存在も示唆されたが、大部分のMoはMoS<sub>2</sub>の形で存在し、また、Coは酸化物のままのもの(CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と推測される)と、硫化物に変化したものとが共存すると推測した。そして、Co担持量が多くなるに従って、硫化処理によって、バルクなCo<sub>9</sub>S<sub>8</sub>が生成した。種々の前処理をほどこしたCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の表面におけるS/Mo比は、硫化>還元後硫化>硫化後還元>還元=未処理の順であった。また、この触媒の脱硫活性点とされているMo<sup>4+</sup>の生成割合も同じ順序であった。この順序は、触媒のHDN活性あるいは水素化活性の処理法依存性とは必ずしも一致しなかった。

種々の前処理を施した触媒に一酸化窒素(NO)を吸着させ、そのIRスペクトルから、Co側のピーク強度は硫化>硫化後還元>還元=未処理の順となっていることが見いだされた。この順序は触媒のHDN活性あるいは水素化活性の前処理法依存性と一致した。つまり、前処理法の違いによる触媒の活性の違いは触媒表面のCoの変化と関係していることが分かった。また、Co側のNOの吸着量はCo/(Co+Mo)が0.5で最大となり、それ以降は急激に減少した。この傾向は触媒のHDN活性のCo担持量の依存性と類似する。XPSの結果と合わせて考えると、これは触媒表面に、活性には寄与しないバルクなCo<sub>9</sub>S<sub>8</sub>が生成したためと考えられた。

熱重量分析の結果から、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化はCoOとMoO<sub>3</sub>がCo<sub>9</sub>S<sub>8</sub>とMoS<sub>2</sub>になる場合の化学量論式に従わないことが示唆された。そして、硫化処理後の触媒には、還元されやすい硫黄と、されにくい硫黄の2種類が存在することが分かった。前者は表面の金属種に配位した硫黄と考えられ、後者はMo、Coの硫黄化合物を形成する硫黄と考えられる。そして、前者の方の硫黄が触媒のHDN活性により寄与していると考えられる。さらに、気相中の硫化水素濃度を0.1-10mol%の範囲内で変えても、触媒の重量変化は比較的小さく、気相中に硫化水素が僅かに存在しても、触媒の硫化度は比較的高い状態に保たれた。

## 第6章 総括

本章は総括で、第1章から第5章までの内容を要約したものである。

## 審 査 結 果 の 要 旨

石炭液化油中に有機化合物として含まれる窒素の除去は、石炭をエネルギー源あるいは、炭化水素、炭素材料製造用原料として利用するための重要な課題である。窒素除去のために現在想定されているのは金属硫化物系の触媒と高圧水素を用いる水素化脱窒素反応であるが、この反応を支配する因子には不明な点が多く、特に触媒活性との関連が推定される硫化水素の影響については殆ど知られていない。本論文は水化脱窒素反応に対する硫化水素の効果について基礎的知見を与えることを目的としたもので全編6章からなる。

第1章は緒論であり、本論文の背景と目的を明らかにしている。

第2章はSRC-IIプロセスで得られた石炭液化油重質留分をアルミナ担持コバルト・モリブデン触媒を用いて高圧水素または高圧硫化水素／水素混合気流中で反応させ、水素化脱窒素反応が硫化水素によって促進されることを種々の分析方法で初めて明らかにしたものである。詳細な分析から、硫化水素共存下で脱窒素が促進されるのは、通常最も脱窒素され難いと言われる強塩基性窒素化合物であることも明らかにした。

第3章は前章の結論を受けて、強塩基性窒素化合物のモデル化合物として選んだキノリンを反応させ、水素化脱窒素反応に対する硫化水素の促進効果を詳細に検討したものである。その結果、促進効果は硫化水素濃度に依存しており、最適硫化水素濃度が存在すること、助触媒であるコバルトの共存下で顕著に現れることを初めて明らかにした。

第4章は芳香環の中で最も水素化され難い単環芳香族を反応させ、水素化脱窒素反応の前駆反応である芳香環の水素化反応に対する硫化水素の効果を検討したものである。その結果、硫化水素は分子構造に応じて促進効果、抑制効果のいずれをも示すことを初めて明らかにした。また、水素化反応の後続反応である骨格異性化反応は分子構造によらず硫化水素によって促進されることも明らかにした。

第5章は硫化水素が触媒の表面構造に及ぼす影響を種々の表面分析の手法を用いて検討したものである。その結果、反応条件下で水素と硫化水素とが触媒中のコバルトとモリブデンの硫化状態に大きく影響すること、水素化脱窒素反応は助触媒であるコバルトの状態に敏感に影響されることを初めて見いだした。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、水素化脱窒素反応に対する硫化水素の促進効果を反応生成物及び触媒の表面状態に基づいて詳細に検討したもので、炭化水素化学ならびにその工業に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。